

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Aurély BAGGHI

Nouveaux matériaux photoluminescents à base d'un polyoxométallate sans lanthanide pour la détection de l'humidité

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 14 Octobre 2022

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), UMR 6502

Rapporteurs avant soutenance :

Manuel GAUDON Maitre de conférences, HDR, ICMCB, Université de Bordeaux
Sébastien FLOQUET Professeur des universités, ILV, Université de Versailles Saint-Quentin

Composition du Jury :

Président :	Prénom Nom	Fonction et établissement d'exercice (<i>à préciser après la soutenance</i>)
Examineurs :	Marie-Laure BOILLOT	Directrice de recherche, ICMMO, Université Paris-Saclay
	Florent BOUCHER	Directeur de recherche, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel - CNRS

Dir. de thèse : Rémi DESSAPT Maitre de conférence, HDR, IMN, Nantes Université
Co-dir. de thèse : Hélène SERIER-BRAULT Maitre de conférence, HDR, IMN, Nantes Université

Invité(s)

Yohann CARTIGNY Maitre de conférence, SMS, Université de Rouen
Philippe DENIARD Directeur de recherche, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel - CNRS

Titre : Nouveaux matériaux photoluminescents à base d'un polyoxométallate sans lanthanide pour la détection de l'humidité

Mots clés : Photoluminescence, polyoxométallates, alcalin, capteurs, humidité

Résumé : Au cours des six dernières années, les capteurs d'humidité photoluminescents (PL) à l'état solide ont été considérés comme une alternative potentielle attrayante aux techniques analytiques traditionnelles, en raison de leur réponse plus rapide, de leur sensibilité plus élevée et de leur capacité de détection in situ. Les polyoxométallates (POMs) sont largement étudiés comme capteurs PL, mais leur capacité à détecter l'eau dans les gaz a été très peu explorée. De plus, la plupart des capteurs POM incorporent des ions lanthanides (Ln^{3+}) comme centres d'émission actifs, mais compte tenu de l'augmentation des coûts associés aux difficultés d'extraction ou de recyclage des terres rares, les capteurs PL à base de POM sans lanthanide représentent une alternative prometteuse à moindre coût. Au cours de cette thèse, de nouveaux sels d'alcalin anhydres à base du POM sans lanthanide $[\text{SbW}_6\text{O}_{24}]^{7-}$ ont été conçus.

Ces matériaux sont hautement luminescents à température ambiante et présentent des propriétés réversibles de vapoluminescence en présence d'humidité. En effet, lors d'une exposition à une atmosphère humide, ils sont rapidement convertis en hydrates cristallisés, et ce processus de réhydratation s'accompagne d'un quenching complet de la luminescence. De plus, la vitesse de réhydratation de ces matériaux peut varier en fonction de la nature du contre-cation alcalin. Les phases anhydres détectent quantitativement l'humidité relative (RH) de l'air dans des gammes de %RH pouvant atteindre 0-80 %RH avec des valeurs de limite de détection comprises dans la gamme 1-2%. Enfin, après utilisation, la régénération complète des phases anhydres peut être réalisée par simple déshydratation thermique, montrant ainsi que ces nouveaux matériaux sont très prometteurs pour le développement de nouveaux capteurs solides durables et réutilisables.

Title : New lanthanide-free polyoxometallate-based photoluminescent materials for humidity detection

Keywords : Photoluminescence, polyoxometalates, alkali, sensors, humidity

Abstract : Over the past six years, solid-state photoluminescent (PL) humidity sensors have been considered as an attractive potential alternative to traditional analytical techniques due to their faster response, higher sensitivity, and in situ detection capability. Polyoxometalates (POMs) are widely studied as PL sensors, but their ability to detect water in gases has been very scarcely explored. In addition, most POM sensors incorporate lanthanide (Ln^{3+}) ions as active emission centers, but considering rising costs associated with the difficulties of extracting or recycling rare earths, lanthanide-free POM-based PL sensors represent a promising lower cost alternative. During this thesis, new anhydrous alkali salts based on the "Ln-free" POM $[\text{SbW}_6\text{O}_{24}]^{7-}$ have been designed.

These materials are highly luminescent at room temperature and exhibit reversible vapoluminescence properties in the presence of moisture. Indeed, upon exposure to a humid atmosphere, they are rapidly converted to their hydrated analogues, and this rehydration process is accompanied by a complete quenching of the luminescence. Moreover, the rehydration rate of these materials can vary depending on their counter-cation. The anhydrous phases quantitatively detect the relative humidity (RH) in ranges of %RH up to 0-80 %RH with detection limit values around 1-2%. Finally, after use, complete regeneration of the anhydrous phases can be achieved by simple thermal dehydration, making them very relevant for the development of new durable and reusable solid sensors.